

25.12.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 0 2 8 8 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 0 2 8 8 0]

出 願 人 帝 人 株 式 会 社
Applicant(s):

REC'D 22 JAN 2004

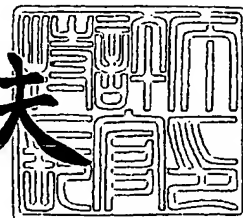
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P36554

【提出日】 平成15年 1月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B68G 11/00
C08G 63/82
D01F 6/92

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市耳原 3 丁目 4 番 1 号 帝人株式会社 大阪
研究センター内

【氏名】 馬場 健二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市耳原 3 丁目 4 番 1 号 帝人株式会社 大阪
研究センター内

【氏名】 稲垣 健治

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【選任した代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

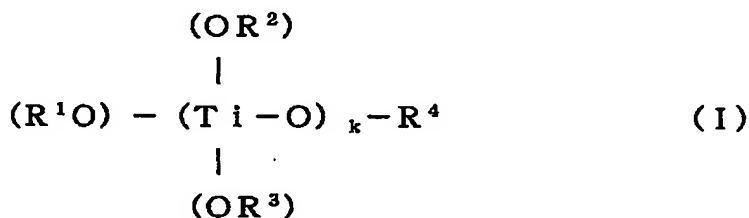
【書類名】 明細書

【発明の名称】 詰綿

【特許請求の範囲】

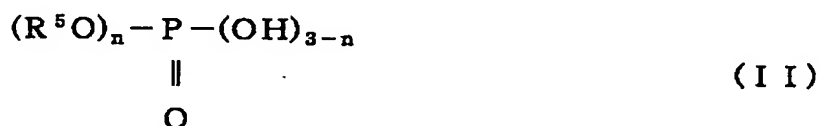
【請求項 1】 二官能性芳香族カルボン酸のアルキレングリコールエステル及びその重合体から選ばれた少なくとも 1 種からなる重合出発原料を、下記式 (I) で表されるチタン化合物と下記式 (II) で表されるリン化合物との反応生成物を含む触媒の存在下に重縮合して得られるポリエステルポリマーからなるポリエステル繊維を含んでなることを特徴とする詰綿。

【化 1】



[但し、式 (I) 中、 R^1 , R^2 , R^3 及び R^4 は、それぞれ互いに独立に 2 ～ 10 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 k は 1 ～ 3 の整数を表し、かつ k が 2 又は 3 の場合、2 個又は 3 個の R^2 基及び R^3 基は、それぞれ互いに同一であってもよく、或いは異なってもよい。]

【化 2】



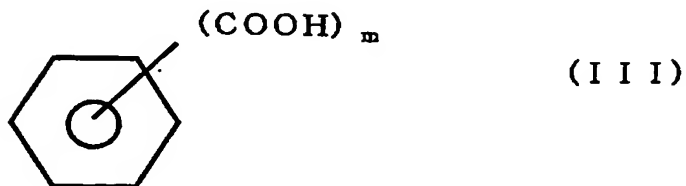
[式 (II) 中、 R^5 は、2 ～ 18 個の炭素原子を有するアルキル基または 6 ～ 12 個の炭素原子を有するアリール基である。 n は 1 又は 2 を表す。]

【請求項 2】 チタン化合物とリン化合物との配合割合が、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率として 1.0 ～ 3.0 の範囲にある、請求項 1 記載の詰綿。

【請求項 3】 反応生成物が、チタン化合物を予め下記一般式 (III) で表される多価カルボン酸及び／又はその酸無水物と反応モル比 (2 : 1) ～ (2

: 5) の範囲で反応した後、リン化合物と反応してなる、請求項 1 または請求項 2 に記載の詰綿。

【化 3】



[但し、式 (I I I) 中、m は 2 ～ 4 の整数を表す。]

【請求項 4】 リン化合物がモノアルキルホスフェートである、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の詰綿。

【請求項 5】 ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の詰綿。

【請求項 6】 ポリエステルが再生ポリエステルである、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の詰綿。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は詰綿に関し、さらに詳しくは、良好な色調（カラー b 値）を有し、紡糸口金を通して長時間連続的に紡糸しても口金付着物の発生量が非常に少なく、成形性に優れているポリエステル繊維を少なくとも含んでなる詰綿に関するものである。本発明の詰綿によれば、良好な色調を有する詰綿が安定的に歩留まりよく生産可能である。かかる詰綿は、掛け布団、敷き布団、敷きパッド、枕、クッションなどの寝装用繊維製品、ぬいぐるみ等の一般雑貨用中綿、ファーや椅子の背もたれ等の家具用中綿、さらには、保温・断熱・吸音・遮音等を目的とした衣料用や産業用樹脂綿などの各種詰綿として好適である。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートは、

その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成形物に広く利用されている。

【0003】

例えばポリエチレンテレフタレートは、通常テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか又はテレフタル酸とエチレンオキサイドとを反応させることにより、テレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体を含む反応生成物を調製し、次いでこの反応生成物を重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで重縮合反応させることによって製造されている。また、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレートも上記と同様の方法によって製造されている。

【0004】

これらの重縮合反応段階で使用する触媒の種類によって、反応速度および得られるポリエステルの品質が大きく左右されることはよく知られている。ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒としては、アンチモン化合物が、優れた重縮合触媒性能を有し、かつ、色調の良好なポリエステルが得られるなどの理由から最も広く使用されている。

【0005】

しかしながら、アンチモン化合物を重縮合触媒として使用した場合、ポリエステルを長時間にわたって連続的に熔融紡糸すると、口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称することがある。）が付着堆積し、熔融ポリマー流れの曲がり現象（ベンディング）が発生し、これが原因となって紡糸、延伸工程において毛羽及び／又は断糸などを発生するという成形性の問題がある。そして、かかるポリエステルからなるポリエステル繊維を用いて詰綿を製造する際、カード機による開繊時に落綿が発生するという問題があった。

【0006】

この問題を回避するため、該アンチモン化合物以外の重縮合触媒として、チタニウムテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることも提案されているが、こ

のようなチタン化合物を使用した場合、上記のような、口金異物堆積に起因する成形性の問題は解決できるが、得られたポリエステル自身が黄色く変色しており、また、溶融熱安定性も不良であるという新たな問題が発生する。

【0007】

上記黄色化問題を解決するために、コバルト化合物をポリエステルに添加して黄味を抑えることが一般的に行われている。確かにコバルト化合物を添加することによってポリエステルの色調（カラーb値）は改善することができるが、コバルト化合物を添加することによってポリエステルの溶融熱安定性が低下し、ポリマーの分解も起こりやすくなるという新たな問題が発生する。

【0008】

また、他のチタン化合物として、例えば、特許文献1には水酸化チタンを、また特許文献2には α -チタン酸を、それぞれポリエステル製造用触媒として使用することが開示されている。しかしながら、前者の方法では水酸化チタンの粉末化が容易でなく、一方、後者の方法では α -チタン酸が変質し易いため、その保存、取り扱いが容易でなく、したがっていずれも工業的に採用するには適当ではなく、さらに、良好な色調（カラーb値）のポリマーを得ることも困難である。

【0009】

また、特許文献3にはチタン化合物とトリメリット酸とを反応させて得られた生成物を、また特許文献4にはチタン化合物と亜リン酸エステルとを反応させて得られた生成物を、それぞれポリエステル製造用触媒として使用することが開示されている。確かに、この方法によれば、ポリエステルの溶融熱安定性はある程度向上しているものの、得られるポリマーの色調が十分なものではなく、したがってポリマー色調のさらなる改善が望まれている。

【0010】

さらに、特許文献5においては、チタン化合物とリン化合物との錯体をポリエステル製造用触媒とすることが提案されており、この方法によれば溶融熱安定性もある程度は向上するものの、得られるポリマーの色調は十分なものではない。

【0011】

なお、これらのチタン-リン系触媒は、その触媒自身がポリエステルポリマー

中に異物として残留することが多く、この問題についても解決されることが望まれていた。

【0012】**【特許文献1】**

特公昭48-2229号公報

【特許文献2】

特公昭47-26597号公報

【特許文献3】

特公昭59-46258号公報

【特許文献4】

特開昭58-38722号公報

【特許文献5】

特開平7-138354号公報

【0013】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、上記従来技術が有していた問題点を解消し、良好な色調（カラーb値）を有し、カード機による開繊時に落綿が少なく、安定的に歩留まりよく製造可能な詰綿を提供することにある。

【0014】**【課題を解決するための手段】**

本発明者は、上記課題を解決するためにポリエステルの製造に用いられる重縮合触媒について鋭意研究したところ、重縮合触媒として、特定のチタン化合物とリン化合物を加熱処理して得られる析出物は高い触媒活性を有し、優れた品質のポリエステルを製造できることを見いだして本発明を完成するに至った。

【0015】

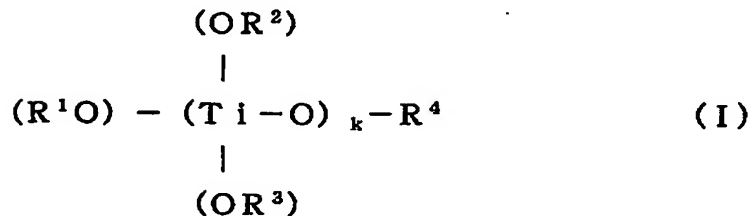
すなわち、本発明の目的は、

二官能性芳香族カルボン酸のアルキレングリコールエステル及びその重合体から選ばれた少なくとも1種からなる重合出発原料を、下記式（I）で表されるチタン化合物と下記式（II）で表されるリン化合物との反応生成物を含む触媒の

存在下に重縮合して得られるポリエステルポリマーからなるポリエステル繊維を少なくとも含む詰綿によって達成することができる。

【0016】

【化4】



【0017】

[但し、式 (I) 中、 R^1 , R^2 , R^3 及び R^4 は、それぞれ互いに独立に 2～10 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 k は 1～3 の整数を表し、かつ k が 2 又は 3 の場合、2 個又は 3 個の R^2 基及び R^3 基は、それぞれ互いに同一であってもよく、或いは異なってもよい。]

【0018】

【化5】



【0019】

[式 (II) 中、 R^5 は、2～18 個の炭素原子を有するアルキル基または 6～12 個の炭素原子を有するアリール基である。 n は、1 又は 2 を表す。]

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、ポリエステル製造用触媒は上記式 (I) で表されるチタン化合物と上記式 (II) で表されるリン化合物との反応生成物を含むものである。

【0021】

該チタン化合物としては、上記式 (I) で表されるチタン化合物を用い、具体

的には、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラエトキシドに例示されるチタンテトラアルコキシド、オクタアルキルトリチタネート、ヘキサアルキルジチタネートなどのアルキルチタネートを挙げることができるが、なかでも本発明において使用されるリン化合物成分との反応性の良好なチタンテトラアルコキシドを用いることが好ましく、特にチタンテトラブトキシドを用いることが好ましい。

【0022】

該リン化合物としては、上記式 (I I) で表されるリン化合物を用い、具体的には、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノトリメチルホスフェート、モノ n -ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノラウリルホスフェート、モノオレイルホスフェート、モノテトラコシルホスフェート、モノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、モノ(4-ドデシル)フェニルホスフェート、モノ(4-メチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-エチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-プロピルフェニル)ホスフェート、モノ(4-ドデシルフェニル)ホスフェート、モノトリルホスフェート、モノキシリルホスフェート、モノビフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェート、及びモノアントリルホスフェート等のモノアルキルホスフェート類及びモノアリアルホスフェート類、ジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジデシルホスフェート、ジラウリルホスフェート、ジオレイルホスフェート、ジテトラコシルホスフェートなどのジアルキルホスフェート、ジフェニルホスフェートを包含し、これらは単独で用いられてもよく、或いは2種以上の混合物として、例えばモノアルキルホスフェートとモノアリアルホスフェートとの混合物として用いられてもよい。なかでもモノアルキルホスフェート及びモノアリアルホスフェートが好ましい。但し、上記リン化合物を2種以上の混合物として用いる場合、モノアルキルホスフェートの比率が50%以上を占めていることが好ましく、90%以上を占めていることがより好ましく、特に100%を占めていることがさらに好ましい。

【0023】

前記触媒の製造方法は特に限定されず、例えば、上記式 (I) のチタン化合物と上記式 (II) のリン化合物とをグリコール中で加熱することにより製造することができ、該チタン化合物と該リン化合物とを含有するグリコール溶液を加熱すると、グリコール溶液が白濁して析出物が発生する。この析出物を本発明では、ポリエステル製造用の触媒として用いることができる。

【0024】

ここで用いることのできるグリコールとしては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール等を例示することができるが、得られた触媒を用いて製造するポリエステルを構成する成分と同じグリコールを使用することが好ましく、例えば、ポリエチレンテレフタレートを製造しようとするときにはエチレングリコールを、ポリトリメチレンテレフタレートを製造しようとするときには1, 3-プロパンジオールを、ポリテトラメチレングリコールを製造しようとするときにはテトラメチレングリコールを、それぞれ用いることが好ましい。

【0025】

なお、前記触媒は式 (I) のチタン化合物、式 (II) のリン化合物及びグリコールの3者を同時に混合し、加熱する方法によっても製造することができる。しかしながら、ここで加熱により、式 (I) のチタン化合物と式 (II) のリン化合物とが反応して、グリコールに不溶の析出物として析出するのであるが、この析出までの反応は、均一な反応であることが好ましく、効率よく反応析出物を得るためには、式 (I) のチタン化合物と式 (II) のリン化合物とのそれぞれについて予めグリコールの溶液を作成し、その後、この溶液を混合し加熱させる方法で製造することが好ましい。

【0026】

また、加熱時の温度は、反応温度が余りに低すぎると、反応が不十分であったり、反応に過大に時間を要したりする問題がある。そこで、均一な反応により効率よく反応析出物を得るには、50℃～200℃の温度で反応させることが好ましく、反応時間は、1分間～4時間が好ましい。

【0027】

例えば、グリコールとしてエチレングリコールを用いる場合50℃～150℃が好ましく、ヘキサメチレングリコールを用いる場合100℃～200℃が好ましい範囲であり、また、反応時間は、30分間～2時間がより好ましい範囲となる。

【0028】

本発明においては、グリコール中で加熱する式(I)のチタン化合物と式(II)のリン化合物との配合割合が、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率として1.0～3.0の範囲にあることが好ましく、さらに1.5～2.5であることが好ましい。該範囲内にあるときには、リン原子を含む化合物とチタン化合物がほぼ完全に反応して不完全な反応物が存在しないので、得られるポリエステルの色相改善効果はさらに向上し、また、過剰な未反応のリン化合物もほとんど存在しないので、ポリエステル重合反応性を阻害することなく、生産性も高いものとなる。

【0029】

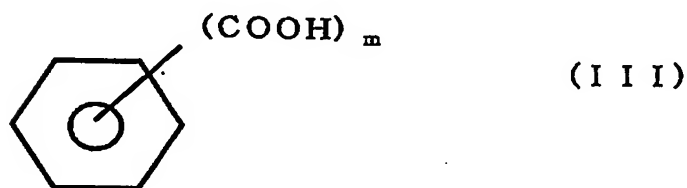
上記方法で反応させることにより、チタン原子とリン原子を含む新に生成した化合物がグリコール中で析出物として現れる。

【0030】

本発明においては、チタン化合物を予め下記一般式(III)で表される多価カルボン酸及び／又はその酸無水物と反応モル比(2:1)～(2:5)の範囲で反応させた後、リン化合物と反応させることが好ましい。

【0031】

【化6】



【0032】

[但し、式(III)中、mは2～4の整数を表す。]

該多価カルボン酸及びその無水物としては、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物を好ましく用いることができ、特にチタン化合物との反応性がよく、また得られる重縮合触媒のポリエステルとの親和性の高いトリメリット酸無水物を用いることが好ましい。

【0033】

該チタン化合物と多価カルボン酸又はその無水物との反応は、前記多価カルボン酸又はその無水物を溶媒に混合してその一部又は全部を溶媒中に溶解し、この混合液にチタン化合物を滴下し、0℃～200℃の温度で少なくとも30分間、好ましくは30～150℃の温度に40～90分間加熱することによって行われる。この際の反応圧力には特に制限はなく、常圧で充分である。なお、前記溶媒としては、多価カルボン酸又はその無水物の一部又は全部を溶解し得るものから適宜に選択することができるが、好ましくは、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン、キシレン等から選ばれる。

【0034】

この反応におけるチタン化合物と式(III)の化合物又はその無水物とのモル比は適宜に選択することができるが、チタン化合物の割合が多すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり、軟化点が低下したりする傾向があり、逆にチタン化合物の量が少なすぎると重縮合反応が進みにくくなる傾向があるため、チタン化合物と多価カルボン酸化合物又はその無水物との反応モル比は、(2:1)～(2:5)とすることが好ましい。

【0035】

この反応によって得られる反応生成物は、そのまま前述のリン化合物との反応に供してもよく、あるいはこれをアセトン、メチルアルコール及び／又は酢酸エチルなどによって再結晶して精製した後、これをリン化合物と反応させてよい。

【0036】

このようにして得た析出物を含むグリコール液は、析出物とグリコールとを分離することなくそのままポリエステル製造用触媒として用いてもよく、遠心沈降処理又は濾過などの手段により析出物を分離した後、該析出物を、再結晶剤、例

えばアセトン、メチルアルコール及び／又は水などにより再結晶し精製した後、この精製物を触媒として用いてもよい。なお、該触媒は、固体NMR及びXMAの金属定量分析で、その構造を確認することできる。

【0037】

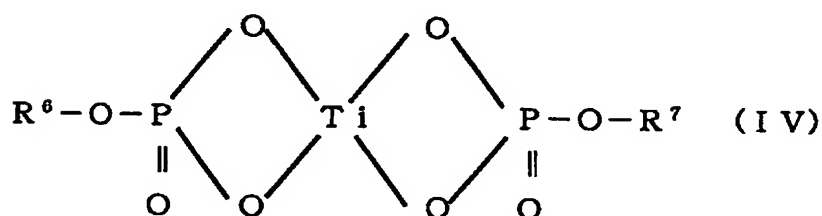
本発明において、ポリエステル製造用触媒の一態様として、前記(I) (但し、 k は1を表す)の少なくとも1種のチタン化合物、すなわちチタンテトラアルコキシドからなるチタン化合物成分と前記式(II)の少なくとも1種のりん化合物からなるりん化合物成分との反応生成物が触媒として用いられる。

【0038】

上記の触媒においては、式(I) (但し、 $k=1$)の少なくとも1種のチタン化合物からなるチタン化合物成分と、式(II)の少なくとも1種のりん化合物からなるりん化合物成分との反応生成物は、下記(IV)により表される化合物を含有する。

【0039】

【化7】



【0040】

[但し、式(IV)中の R^6 及び R^7 基は、それぞれ独立に、前記チタン化合物の R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のいずれか1つ以上に由来する、2～10個の炭素原子を有するアルキル基、又は、前記りん化合物の R^5 に由来する、6～12個の炭素原子を有するアルキル基である。]

式(IV)により表されるチタン／りん化合物を含む触媒は、高い触媒活性を有し、これを用いて製造されたポリエステルは、良好な色調(低い b 値)を有し、実用上十分に低いアセトアルデヒド、残留金属及び芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールとのエステルの環状三量体の含有量を有し、かつ実用上十分な

ポリマー性能を有する。

【0041】

本発明において、ポリエステル製造用の触媒には、前記一般式 (I V) のチタン／りん化合物が50質量%以上含まれていることが好ましく、70質量%以上含まれることがより好ましい。

【0042】

本発明において、ポリエステルポリマーを得るに当たっては、上記析出物は重縮合反応時に反応系内に存在していればよい。このため該析出物の添加は、原料スラリー調製工程、エステル化工程、液相重縮合工程等のいずれの工程で行ってもよい。また、触媒全量を一括添加しても、複数回に分けて添加してもよい。

【0043】

また、重縮合反応では、必要に応じてトリメチルホスフェートなどのリン安定剤をポリエステル製造における任意の段階で加えてもよく、さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消剤、整色剤、消泡剤その他の添加剤などを配合してもよい。

【0044】

さらに、得られるポリエステルの色相の改善補助をするために、ポリエステルの製造段階において、アゾ系、トリフェニルメタン系、キノリン系、アントラキノン系、フタロシアニン系等の有機青色顔料等、無機系以外の整色剤を添加することもできる。

【0045】

次に、前記の触媒を用いて、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と、脂肪族グリコールとを重縮合させてポリエステルの製造する方法について説明する。

【0046】

ポリエステルの出発原料となる二官能性芳香族カルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を用いることができる。

【0047】

もう一方の出発原料となる脂肪族グリコールとしては、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンメチレングリコール、ドデカメチレングリコールを用いることができる。

【0048】

また、ジカルボン酸成分として、芳香族ジカルボン酸とともに、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸など又はそのエステル形成性誘導体を原料として使用することができ、ジオール成分としても脂肪族ジオールとともに、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノン、2, 2-ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

【0049】

さらに、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を原料として使用することができる。

【0050】

上記の二官能性芳香族カルボン酸のアルキレングリコールエステル及び／又はその低重合体は、いかなる方法によって製造されたものであってもよいが、通常、二官能性芳香族カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とアルキレングリコール又はそのエステル形成性誘導体とを加熱反応させることによって製造される。

【0051】

例えば、ポリエチレンテレフタレートの前原料であるテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体について説明すると、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか、又はテレフタル酸にエチレンオキサイドを付加反応させる方法が一般に採用される。

【0052】

なお、本発明において、ポリエステルは再生ポリエステルであってもよい。すなわち、ポリアルキレンテレフタレートを解重合することによって得られた回収テレフタル酸ジメチル又はこれを加水分解して得られる回収テレフタル酸を、ポリエステルを構成する全酸成分の質量を基準として70質量%以上使用したものであってもよい。この場合、前記アルキレンテレフタレートは、ポリエチレンテレフタレートであることが好ましく、特に回収されたPETボトル、回収された繊維製品、回収されたポリエステルフィルム製品、さらには、これら製品の製造工程において発生するポリマー屑などをポリエステル製造用原料源として用いることは、資源の有効活用の観点から好ましいことである。

【0053】

ここで、回収ポリアルキレンテレフタレートを解重合してテレフタル酸ジメチルを得る方法には特に制限はなく、従来公知の方法をいずれも採用することができる。例えば、回収ポリアルキレンテレフタレートを用いて解重合した後、解重合生成物を、低級アルコール、例えばメタノールによるエステル交換反応に供し、この反応混合物を精製してテレフタル酸の低級アルキルエステルを回収し、これをアルキレングリコールによるエステル交換反応に供し、得られたテレフタル酸／アルキレングリコールエステルを重縮合すればポリエステルを得ることができる。また、上記、回収された、テレフタル酸ジメチルからテレフタル酸を回収する方法にも特に制限はなく、従来方法をいずれを用いてもよい。例えばエステル交換反応により得られた反応混合物からテレフタル酸ジメチルを再結晶法及び／又は蒸留法により回収した後、高温高压化で水とともに加熱して加水分解してテレフタル酸を回収することができる。この方法によって得られるテレフタル酸に含まれる不純物において、4-カルボキシベンズアルデヒド、パラトルイル酸、安息香酸及びヒドロキシテレフタル酸ジメチルの含有量が、合計で1ppm以下であることが好ましい。また、テレフタル酸モノメチルの含有量が、1～5000ppmの範囲にあることが好ましい。上述の方法により回収されたテレフタル酸と、アルキレングリコールとを直接エステル化反応させ、得られたエステルを重縮合することによりポリエステルの製造することができる。

【0054】

次に、本発明における重縮合触媒の存在下に、上記で得られた低重合体を、減圧下で、かつポリエステルポリマーの融点以上分解点未満の温度（通常 240℃～280℃）に加熱することにより重縮合させる。この重縮合反応では、未反応の脂肪族グリコール及び重縮合で発生する脂肪族グリコールを反応系外に留去させながら行われることが望ましい。

【0055】

重縮合反応は、1槽で行ってもよく、複数の槽に分けて行ってもよい。例えば、重縮合反応が2段階で行われる場合には、第1槽目の重縮合反応は、反応温度が245～290℃、好ましくは260～280℃、圧力が100～1kPa、好ましくは50～2kPaの条件下で行われ、最終第2槽での重縮合反応は、反応温度が265～300℃、好ましくは270～290℃、反応圧力は通常10～1000Paで、好ましくは30～500Paの条件下で行われる。

【0056】

このようにして、前記の触媒を用いてポリエステルを製造することができるが、この重縮合工程で得られるポリエステルは、通常、熔融状態で押し出しながら、冷却後、粒状（チップ状）のものとなす。

【0057】

得られたポリエステルの固有粘度は0.40～0.80、好ましくは0.50～0.70であることが望ましい。

【0058】

上記重縮合工程で得られるポリエステルは、所望によりさらに固相重縮合することができる。

【0059】

該固相重縮合工程に供給される粒状ポリエステルは、予め、固相重縮合を行う場合の温度より低い温度に加熱して予備結晶化を行った後、固相重縮合工程に供給してもよい。

【0060】

このような予備結晶化工程は、粒状ポリエステルを乾燥状態で通常、120～

200℃、好ましくは130～180℃の温度に1分間から4時間加熱することによって行うことができるが、このような予備結晶化は、粒状ポリエステルを水蒸気雰囲気、水蒸気含有不活性ガス雰囲気下、あるいは水蒸気含有空気雰囲気下で、120～200℃の温度で1分間以上加熱することによって行うこともできる。

【0061】

予備結晶化されたポリエステルは、結晶化度が20～50%であることが望ましい。なお、この予備結晶化処理によつては、いわゆるポリエステルの固相重縮合反応は進行しないので、予備結晶化されたポリエステルの固有粘度と予備結晶化される前のポリエステルの固有粘度との差は、通常0.06以下である。

【0062】

該固相重縮合工程は、少なくとも1段階からなり、温度が190～230℃、好ましくは195～225℃であり、圧力が1kPa～200kPa、好ましくは10kPa～大気圧の条件下で、窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われる。使用する不活性ガスとしては窒素ガスが望ましい。

【0063】

このような固相重縮合工程を経て得られた粒状ポリエステルには、必要に応じて水、水蒸気、水蒸気含有不活性ガス、水蒸気含有空気などと接触させる、水処理を行って、チップ中に含まれる触媒を失活させてもよい。

【0064】

このようにして得られた粒状ポリエステルの固有粘度は、0.70以上であることが望ましい。上記のようなエステル化工程と重縮合工程とを含むポリエステルの製造工程はバッチ式、半連続式、連続式のいずれでも行うことができる。

【0065】

なお、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体は、使用する芳香族ジカルボン酸成分を基準として80モル%以上、好ましくは90モル%以上を占めるような量で用いられ、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体は脂肪族グリコールを基準として80モル%以上、好ましくは90モル%以上を占める量で用いられることが好ましい。

【0066】

上記した方法で得られたポリエステルポリマーを繊維とするには、格別な方法を採用する必要はなく、従来公知のポリエステルの熔融紡糸をいずれも採用することができる。ここで紡出する繊維の横断面における形状は円形であっても異形であってもどちらでもよい。

【0067】

本発明の詰綿では、工程性の効果を発揮する観点から考えて、前記ポリエステル繊維のみからなることが重要である。しかしながら、その他の混合素材としては、そもそも重縮合触媒を含まない天然繊維や、アンチモン系触媒を含まない各種合成繊維など、通常、詰綿製造に適する繊維であれば、必要に応じて混合使用することは可能である。ただしその場合でも、工程性効果を十分発揮させる為には、混合使用する繊維の混率は50%以下とすることが好ましい。

【0068】

本発明で用いるポリエステルの繊維長としては、適用する用途によって最適繊維長が異なり、ぬいぐるみなどの吹き込み用としては、20-60mm、布団や樹脂綿など通常の開繊機を通して製造する必要がある用途については、30-120mmであることが好ましい。吹き込み用の場合、20mm以下では製品嵩が出にくく、また嵩耐久性に劣り、60mm以上では吹き込み時の開繊性に劣る為、同じく嵩が出にくくなる。一方、開繊機を通す用途の場合、30mm以下では繊維絡まり合いが少なくなる為、綿落ちやカードウェブ切れなどの工程トラブルが多くなり、120mm以上では開繊不良やウェブ排出不良などのトラブルを発生しやすくなる。

【0069】

また、本発明で用いるポリエステルの繊維の繊度は1.0d tex~40d texである事が好ましく、更には3.3d tex~20d texである事が好ましい。1.0d tex未満では、製品の嵩が出にくく、かつカード通過性も悪くなり、40d texを超えると、製品風合いやカード通過性が悪くなり好ましくない。本発明で用いるポリエステル繊維には捲縮形態に関しては特に限定される事はないが、より嵩を出すには、ジグザグ状の押し込み捲縮よりもコイル状の立体

捲縮を有する方が好ましい。本発明の詰綿の製造方法としては、通常の工程をそのまま使用することができる。

【0070】

なお、本発明の詰綿とは、布団やぬいぐるみのように、開繊した短繊維の塊をそのまま側地に詰めて使用中綿や、家具のクッション材、衣料用保温中綿などとして使用する樹脂綿を意味し、熱接着性複合繊維を混合し熱処理するサーマルボンド不織布や硬綿は含まない。

【0071】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何等限定を受けるものではない。なお、実施例中の各値は以下の方法に従って求めた。

(1) 固有粘度：

ポリエステル0.6gをo-クロロフェノール50cc中に加熱溶解した後、一旦冷却させ、その溶液を、オストワルド式粘度管を用いて35℃の温度条件下で常法に従って測定した溶液粘度から、算出した。

(2) 色相（カラーL値／カラーb値）：

粒状のポリマーサンプルを160℃×90分乾燥機中で熱処理し、結晶化させた後、カラーマシン社製CM-7500型カラーマシンで測定した。

(3) 金属含有濃度分析：

反応析出触媒のチタン、リン原子濃度は、乾燥したサンプルを走査電子顕微鏡（SEM、日立計測機器サービスS570型）にセットし、それに連結したエネルギー分散型X線マイクロアナライザー（XMA、堀場EMAX-7000）にて定量分析を実施した。

ポリエステル中の触媒金属濃度は、粒状のサンプルをアルミ板上で加熱溶融した後、圧縮プレス機で平面を有する成形体を作成し、蛍光X線装置（理学電機工業3270E型）にて、定量分析した。

(4) 開繊時の落綿発生：

通常の布団綿製造時のローラーカード条件下において、カード機周辺部の1m

2 区域に落ちた落綿の、1 時間あたりの綿重量を測定した。

(5) 品質バラツキ:

1 時間あたりの落綿重量測定において、 $n = 10$ あたりの標準偏差により品質バラツキとした。(値が小さいほど、バラツキが小さく品質が安定している)

【0072】

[実施例 1]

チタン化合物の調製:

内容物を混合攪拌できる機能を備え付けた 2 L の三口フラスコを準備し、その中にエチレングリコール 919 g と酢酸 10 g を入れて混合攪拌した中に、チタンのテトラブトキシド 71 g をゆっくり徐々に添加し、チタン化合物のエチレングリコール溶液 (透明) を得た。以下、この溶液を「TB 溶液」と略記する。本溶液のチタン原子濃度は 1.02% であった。

リン化合物の調製:

内容物を加熱し、混合攪拌できる機能を備え付けた 2 L の三口フラスコを準備し、その中にエチレングリコール 656 g を入れて攪拌しながら 100℃ まで加熱した。その温度に達した時点で、モノラウリルホスフェートを 34.5 g 添加し、加熱混合攪拌して溶解し、透明な溶液を得た。以下、この溶液を「P1 溶液」と略記する。

触媒の調製:

引き続き、100℃ に加熱コントロールした上記の P1 溶液 (約 690 g) の攪拌状態の中に、先に準備した TB 溶液 310 g をゆっくり徐々に添加し、全量を添加した後、100℃ の温度で 1 時間攪拌保持し、チタン化合物とリン化合物との反応を完結させた。この時の TB 溶液と P1 溶液との配合量比は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率が 2.0 に調整されたものとなっていた。この反応によって得られた生成物は、エチレングリコールに不溶であったため、白濁状態で微細な析出物として存在した。以下、この溶液を「TP1-2.0 触媒」と略記する。

【0073】

得られた反応析出物を分析する為、一部の反応溶液を目開き 5 μ のフィルター

でろ過し、その析出反応物を固体として採取した後、水洗、乾燥した。得られた析出反応物をXMA分析法で、元素濃度の分析を行った結果、チタン12.0%、リン16.4%であり、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率は、2.1であった。さらに、固体NMR分析を行ったところ、次のような結果を得た。C-13 CP/MAS (周波数75.5 Hz) 測定法で、チタンテトラブトキシドのブトキシド由来のケミカルシフト14 ppm、20 ppm、36 ppmピークの消失が認められ、また、P-31 DD/MAS (周波数121.5 Hz) 測定法で、従来モノラウリルホスフェートでは存在しない新たなケミカルシフトピーク-22 ppmを確認した。これらより、本条件で得られた析出物は、明らかにチタン化合物とリン化合物とが反応して新たな化合物となっていることを示す。

【0074】

さらに、予め225部のオリゴマーが滞留する反応器内に、攪拌下、窒素雰囲気、255℃、常圧下に維持された条件下に、179部の高純度テレフタル酸と95部のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを一定速度供給し、反応で発生する水とエチレングリコールを系外に留去ながら、エステル化反応を4時間し反応を完結させた。この時のエステル化率は、98%以上で、生成されたオリゴマーの重合度は、約5～7であった。

【0075】

このエステル化反応で得られたオリゴマー225部を重縮合反応槽に移し、重縮合触媒として、上記で作成した「TP1-2.0触媒」を3.34部投入した。引き続き系内の反応温度を255から280℃、また、反応圧力を大気圧から60 Paにそれぞれ段階的に上昇及び減圧し、反応で発生する水、エチレングリコールを系外に除去しながら重縮合反応を行った。

【0076】

重縮合反応の進行度合いを、系内の攪拌翼への負荷をモニターしながら確認し、所望の重合度に達した時点で、反応を終了した。その後、系内の反応物を吐出部からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、約3 mm程度の粒状ペレットを得た。得られたポリエチレンテレフタレート品質を表1に

示した。

【0077】

次にこのチップを乾燥し、常法に従って紡糸～延伸～カットを行い、ポリエステル延伸糸（織度：6.6 d t e x、繊維長：51 mm、コイル状立体捲縮：9.0 山／25 mm）を得た。このポリエステルの延伸糸を通常のローラーカード機にて開織し布団用カードウェブを得た。その時の落綿発生量を表1に示す。

【0078】

[実施例2]

実施例1において、モノラウリルホスフェートから代えてモノブチルホスフェートとを用いたこと以外は同様に行った。なお、添加量及び条件についても、併せて下記の通り変更した。

【0079】

エチレングリコール 537 g にモノブチルホスフェート 28.3 g を加熱及び溶解し、（以下、これを「P2 溶液」と略記する。）その中に TB 溶液 435 g を入れて反応物を得た。この時の TB 溶液と P2 溶液との配合量比は、チタン原子を基準としてリン原子のモル比率として 2.0 に調整されたものとなっている。以下これを「TP2-2.0 触媒」と略す。この時の加熱温度は、70℃で、反応時間は1時間とした。

【0080】

本反応析出物を分析する為、一部の反応溶液を 5 μ のフィルターでろ過し、その析出反応物を固体として採取し、その後、水洗、乾燥した。得られた析出反応物の元素濃度分析を同じように行った結果、チタン 17.0%，リン 21.2% で、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率は、1.9 であった。本触媒を用いて実施例1と同様にポリエステルの繊維の製造を行った後に通常ローラーカード機にて開織を行い布団用カードウェブを得た。結果を表1に示した。

【0081】

[実施例3]

実施例1において、TP1 溶液の調整量及び TB 溶液添加量を変更したこと以外は、同様の操作を行った。ただし、調整量、添加量については次の通りとした

【0082】

エチレングリコール 59.4 g にモノラウリルホスフェート 31.3 g を加熱及び溶解し（以下、「P3 溶液」と略記する。）、その中に TB 溶液 37.5 g を入れ反応物を得た。この時の TB 溶液と P3 溶液との配合量比は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率が 1.5 に調整されたものとなっている。以下、これを「TP3-1.5 触媒」と略す。本触媒を用いて実施例 1 と同様にポリエステル繊維の製造を行った後に、通常ローラーカード機にて開繊を行い布団用カードウエップを得た。結果を表 1 に示した。

【0083】

[実施例 4]

実施例 2 において、TP2 溶液の調整量及び TB 溶液添加量を変更したこと以外は、同様の操作を行った。ただし、調整量、添加量については次の通りとした。

【0084】

エチレングリコール 62.7 g にモノブチルホスフェート 33.0 g を加熱及び溶解し（以下、「P4 溶液」と略記する。）、その中に TB 溶液 34.0 g を入れ反応物を得た。この時の TB 溶液と P4 溶液の配合量比は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率が 3.0 に調整されたものとなっている。以下、これを「TP4-3.0 触媒」と略す。本触媒を用いて実施例 1 と同様にポリエステル繊維の製造を行った後に、通常ローラーカード機にて開繊を行い布団用カードウエップを得た。結果を表 1 に示した。

【0085】

[比較例 1]

実施例 1 において、重縮合触媒を、三酸化アンチモンの 1.3% 濃度エチレングリコール溶液に変更し、その投入量を 4.83 部とし、さらに安定剤としてトリメチルホスフェートの 2.5% エチレングリコール溶液 0.121 部を投入したこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1 に示した。

【0086】

[比較例 2]

実施例 1 において、重縮合触媒として、実施例 1 で調製した T B 溶液のみを使用し、その投入量を 1. 0 3 部としたこと以外は同様の操作を行った。この時の重縮合反応時間は、9 5 分であった。結果を表 1 に示した。

【0087】

[比較例 3]

実施例 1 において、重縮合触媒として、T B 溶液と P 1 溶液とを反応させることなく、ポリエステル製造時の重縮合反応系内に T B 溶液 1. 0 3 部と P 1 溶液 2. 3 0 部とをそれぞれ別々に投入したこと以外は同様の操作を行った。結果を表 1 に示した。

【0088】

[比較例 4]

実施例 2 において、重縮合触媒として、T B 溶液と P 2 溶液とを反応させることなく、ポリエステル製造時の重縮合反応系内に T B 溶液 1. 0 3 部と P 2 溶液 2. 3 部とをそれぞれ別々に投入する以外は同様の操作を行った。結果を表 1 に示した。

【0089】

【表 1】

	ポリマー品質					詰綿 工程性	
	触媒種	触媒含有量	Ti 原子基準 P 原子モル比率	固有粘度	カラー	平均落綿 発生量	品質パラメータ
		Ti (ppm)/P (ppm)			L 値/b 値	(g/H)	
実施例 1	TP1-2.0	52/64	2.0	0.64	81/2.0	11	0.06
実施例 2	TP2-2.0	48/60	2.0	0.64	81/2.2	6	0.03
実施例 3	TP3-1.5	32/28	1.5	0.64	81/3.0	9	0.05
実施例 4	TP4-3.0	152/260	3.0	0.64	81/2.4	10	0.05
比較例 1	Sb ₂ O ₃	250 (Sb)	-	0.64	75/2.5	28	0.3
比較例 2	TB 溶液	52/-	-	0.64	81/8.0	25	0.2
比較例 3	TB+P1 溶液	52/56	-	0.64	81/7.6	18	0.13
比較例 4	TB+P2 溶液	52/56	-	0.64	81/7.9	19	0.13

【0090】

【発明の効果】

本発明の詰綿は、良好な色調（カラーb値）を有し、カード機による開織時に落綿が少なく、安定的に歩留まりよく製造可能という優れた性能を有するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な色調（カラーb値）を有し、カード機による開繊時に落綿が少なく、安定的に歩留まりよく製造可能な詰綿を提供すること。

【解決手段】 特定のチタン化合物及びリン化合物を含むポリエステル製造用触媒を用いて得られたポリエステル組成物を繊維化した後、該ポリエステル繊維を少なくとも用いて詰綿を構成する。

【選択図】 なし

特願 2003-002880

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

氏 名

帝人株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.